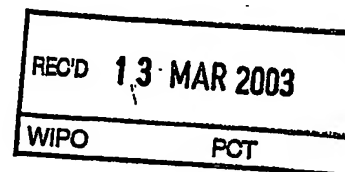


**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**Rec'd PCT/PTO 19 JUL 2004**



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 01 936.3

**Anmeldetag:** 19. Januar 2002

**Anmelder/Inhaber:** FORTU BAT Batterien GmbH, Pfinztal/DE

**Bezeichnung:** Wiederaufladbare elektrochemische Batteriezelle

**IPC:** H 01 M 4/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. Februar 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Wiedergabe

5

Anmelder: FORTU BAT Batterien GmbH, 76327 Pfinztal, DE

10

# Wiederaufladbare elektrochemische Batteriezelle

Die Erfindung betrifft eine, vorzugsweise nichtwässrige, wiederaufladbare elektrochemische Batteriezelle mit einer  
15 negativen Elektrode, einem Elektrolyten und einer positiven Elektrode, bei der mindestens eine der Elektroden ein (üblicherweise flächiges) elektronisch leitendes Substrat mit einer Oberfläche aufweist, an der beim Laden der Zelle eine aktive Masse elektrolytisch abgeschieden  
20 wird.

Wichtige Beispiele sind Alkalimetallzellen, bei denen die aktive Masse ein Alkalimetall ist, das beim Laden der Zelle an deren negativer Elektrode abgeschieden wird. Die  
25 Erfindung richtet sich insbesondere auf eine Batteriezelle, bei der die aktive Masse ein Metall, insbesondere ein Alkalimetall, Erdalkalimetall oder ein Metall der zweiten Nebengruppe des Periodensystems ist, wobei Lithium besonders bevorzugt ist.

30

Der im Rahmen der Erfindung verwendete Elektrolyt basiert vorzugsweise auf  $\text{SO}_2$ . Als "auf  $\text{SO}_2$  basierende Elektrolyten" ( $\text{SO}_2$  based electrolytes) werden Elektrolyten bezeichnet, die  $\text{SO}_2$  nicht nur als Zusatz in geringer Kon-  
35 zentration enthalten, sondern bei denen die Beweglichkeit

- der Ionen des Leitsalzes, das in dem Elektrolyten enthalten ist und den Ladungstransport bewirkt, zumindest teilweise durch das  $\text{SO}_2$  gewährleistet wird. Im Falle einer Alkalimetallzelle wird als Leitsalz vorzugsweise ein
- 5 Tetrahalogenoaluminat des Alkalimetalls, beispielsweise  $\text{LiAlCl}_4$ , verwendet. Eine Alkalimetallzelle mit einem auf  $\text{SO}_2$  basierenden Elektrolyten wird als Alkalimetall- $\text{SO}_2$ -Zelle bezeichnet.
- 10 Bei Batteriezellen ist die erforderliche Sicherheit ein wichtiges Problem. Bei vielen Zelltypen kann insbesondere eine starke Erwärmung zu sicherheitskritischen Zuständen führen. Es kann vorkommen, daß das Zellgehäuse platzt
- 15 oder zumindest undicht wird und schädliche gasförmige oder feste Substanzen oder sogar Feuer austreten. Eine rasche Temperaturerhöhung kann nicht nur durch unsachgemäße Behandlung, sondern auch durch interne oder externe Kurzschlüsse beim Betrieb der Zelle verursacht werden.
- 20 Besonders kritisch sind Batteriezellen, bei denen ein starker Temperaturanstieg im Zellinnenraum dazu führt, daß in verstärktem Umfang exotherme Reaktionen stattfinden, die ihrerseits zu einem weiteren Anstieg der Temperatur führen. Dieser selbstverstärkende Effekt wird in
- 25 der Fachwelt als "thermal runaway" bezeichnet.
- Batteriehersteller versuchen, durch elektronische, mechanische oder chemische Mechanismen den Lade- bzw. Entladestromkreis so zu kontrollieren, daß der Stromfluß unter-
- 30 halb einer kritischen Temperatur unterbrochen wird, so daß kein "thermal runaway" auftreten kann. Hierzu werden beispielsweise drucksensible mechanische oder temperatur-
- 35 chemische Reaktionen in dem Elektrolyten oder mechanische

Veränderungen des Batterieseparators den Stromtransport innerhalb dieser Komponenten irreversibel zu unterbrechen, sobald eine kritische Temperaturschwelle erreicht wird.

5

Trotz dieser Maßnahmen ist der Sicherheitsstandard bei vielen Batteriezellen nicht im vollen Umfang befriedigend. Beispielsweise werden Li-Ionen-Zellen nur mit aufwendiger elektronischer Überwachung eingesetzt, weil die  
10 Sicherheitsrisiken auf Basis des gegenwärtigen Standes der Technik sehr hoch sind.

Der Erfindung liegt das Problem zugrunde, die Funktion, insbesondere die Sicherheit elektrochemischer Batterie-  
15 zellen auf einfache und kostengünstige Weise zu verbessern.

Dieses Problem wird bei einer Batteriezelle der eingangs bezeichneten Art dadurch gelöst, daß sie in Kontakt zu  
20 dem Substrat der negativen Elektrode eine aus Feststoffpartikeln gebildete poröse Struktur aufweist, die so ausgebildet und angeordnet ist, daß die beim Laden der Zelle abgeschiedene aktive Masse von der Oberfläche des Substrats in ihre Poren eindringt und dort weiter abgeschie-  
25 den wird.

Im Rahmen der Erfindung wurde festgestellt, daß wesentliche Verbesserungen der Funktion elektrochemischer Batteriezellen erreicht werden, wenn man in unmittelbarem Kon-  
30 takt zu dem elektronisch leitenden Substrat eine mikroporöse Struktur vorsieht, deren Porengröße so bemessen ist, daß die beim Ladevorgang abgeschiedene aktive Masse kontrolliert in ihre Poren hineinwächst. Vorzugsweise werden die Poren durch die in die poröse Struktur hineinwach-  
35 sende aktive Masse vollständig gefüllt, so daß die aktive

Masse im wesentlichen nur über die relativ kleinen Grenzflächen, an denen die weitere Abscheidung stattfindet, in Kontakt zu dem Elektrolyt steht.

- 5 Wenn die aktive Masse nur über eine verhältnismäßig kleine Fläche mit dem Elektrolyten in Kontakt steht, muß die elektrolytische Leitung durch die engen Poren der porösen Partikelstruktur erfolgen. Dies scheint zunächst nachteilig für die Funktion der Zelle:
- 10 - Aufgrund der engen Poren war eine Erhöhung des Elektrolytwiderstandes in der Zelle mit entsprechender Reduzierung der maximalen Lade- bzw. Entladeströme zu erwarten.
- 15 - Aufgrund der reduzierten Beweglichkeit der Elektrolytionen war die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten zu befürchten, der zu einem Spannungsabfall führt.

Außerdem erscheint es zunächst unvorteilhaft, daß die  
20 poröse Struktur der Feststoffpartikel keinen unmittelbaren Beitrag zu der für die Kapazität der Zelle entscheidenden Zellreaktion leistet, jedoch deren Gewicht und Volumen erhöht. Dies läuft dem allgemeinen Bestreben der Batterieentwicklung entgegen, mit möglichst wenig Gewicht  
25 und Volumen eine möglichst hohe Batteriekapazität zu erzielen.

Im Rahmen der Erfindung wurde festgestellt, daß entgegen diesen Bedenken die Funktion der Zelle insgesamt wesentlich  
30 lich verbessert wird.

Auf einfache Weise und mit Mitteln, die gut und kostengünstig in den Herstellungsprozeß einer Batterie integriert werden können, wird die Zellsicherheit wesentlich  
35 erhöht. Selbst bei Nageltests und Temperaturbelastungs-

tests, die extreme Fehlbehandlungen der Zelle (wie sie in der Praxis normalerweise nicht auftreten) simulieren, sind keinerlei sicherheitskritische Temperatur- oder Druckerhöhungen oder gar Flammenbildungen zu beobachten.

5 Da es möglich ist, das Substrat der negativen Elektrode vollständig von der porösen Struktur zu umschließen, ist diese Sicherheitswirkung unabhängig davon, an welcher Stelle der Zelle ein sicherheitskritischer Zustand (beispielsweise durch eine mechanische Beschädigung) auf-  
10 tritt. Es wurde festgestellt, daß die aktive Masse in der porösen Struktur beim Laden kontrolliert und weitgehend gleichmäßig wächst bzw. beim Entladen wieder abnimmt. Probleme, die auf die Bildung einer Deckschicht (die im Falle einer Lithiumzelle beispielsweise aus  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$  be-  
15 steht) zurückzuführen sind, werden reduziert. Außerdem wird eine bessere Abführung der Reaktionswärme exothermer Reaktionen in der Zelle erreicht. Es wurde keine für die praktische Nutzung der Zelle signifikante Erhöhung des Zellwiderstandes beobachtet.

20 Aufgrund der bei der Erprobung der Erfindung durchgeführten experimentellen Untersuchungen ist davon auszugehen, daß deren vorteilhafte Wirkung wesentlich damit zusammenhängt, daß ein ungleichmäßiges Wachstum der aktiven Masse  
25 während des Ladens der Zelle verhindert wird. Normalerweise erfolgt die Abscheidung der aktiven Masse an der Oberfläche des Substrats in Form fadenförmiger Gebilde, die als Whisker oder Dendriten bezeichnet werden. Eine Ungleichmäßigkeit des Wachstums wird vor allem nach meh-  
30 reren Lade- und Entladezyklen der Zelle durch minimale Inhomogenitäten, beispielsweise in der Oberfläche des Substrats oder hinsichtlich der Elektrolytverteilung, verursacht und verstärkt sich von Zyklus zu Zyklus. Damit  
35 sind wesentliche sicherheitsrelevante Nachteile verbunden:

- Die große Oberfläche der ungleichmäßigen Abscheidung beschleunigt unkontrollierte sicherheitsrelevante Reaktionen.
- Selbstentladereaktionen, die zur Bildung einer Deckschicht der aktiven Masse führen, werden durch deren große Oberfläche gefördert.
- Es finden verstärkt irreversible Reaktionen (im Fall einer Lithiumzelle beispielsweise die Bildung von totem Lithium) statt, die zu einer allmählichen Reduzierung der Zellkapazität führen.

Diese Probleme werden durch die Erfindung vermieden.

Als insgesamt vorteilhaft hat sich auch die mit der Erfindung verbundene Verminderung des in der Zelle enthaltenen Elektrolytvolumens erwiesen. Die Erfindung ist deshalb besonders vorteilhaft in Verbindung mit einer Batteriezelle gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 00/79631 A1 zu verwenden, die mit einer sehr geringen Elektrolytmenge betrieben werden kann. Dabei handelt es sich um eine Zelle, deren negative Elektrode im geladenen Zustand ein aktives Metall, insbesondere ein Alkalimetall, enthält, deren Elektrolyt auf Schwefeldioxid basiert und die eine positive Elektrode aufweist, die das aktive Metall enthält und aus der beim Ladevorgang Ionen in den Elektrolyt austreten. Der Elektrolyt basiert auf Schwefeldioxid. An der negativen Elektrode findet eine Selbstentladereaktion statt, bei der das Schwefeldioxid des Elektrolyten mit dem aktiven Metall der negativen Elektrode zu einer schwerlöslichen Verbindung reagiert. Gemäß der in der internationalen Patentanmeldung beschriebenen Erfindung ist die elektrochemische Ladungsmenge des in der Zelle enthaltenen Schwefeldioxids, berechnet mit einem Faraday pro Mol Schwefeldioxid, kleiner als die elektrochemisch theoretisch in der positiven

Elektrode speicherbare Ladungsmenge des aktiven Metalls. Dadurch kann die Batteriezelle mit einer wesentlich verminderten Elektrolytmenge und dennoch verbesserter Funktion betrieben werden. Wegen weiterer Einzelheiten wird  
5 auf das genannte Dokument Bezug genommen, dessen Inhalt durch die Bezugnahme auch zum Inhalt der vorliegenden Anmeldung gemacht wird.

Erfindungsgemäß wird die Struktur einer sich unmittelbar  
10 an das Substrat der negativen Elektrode anschließenden Schicht durch die Größe und Form der Feststoffpartikel, die nachfolgend auch als "strukturbildende Partikel" bezeichnet werden, bestimmt. Die poröse Struktur kann sowohl von miteinander nicht verbundenen Partikeln als auch  
15 von einem Partikelverbund gebildet werden. Sofern zur Herstellung eines Partikelverbundes ein Bindemittel in der porösen Struktur vorhanden ist, sollte das Bindemittel einen nicht zu hohen Anteil von weniger als 50%, bevorzugt weniger als 30% an dem gesamten Feststoffvolumen der porösen Struktur haben. Bevorzugt ist der Bindemittelanteil so niedrig, daß das Bindemittel nur im Bereich der Kontaktstellen zwischen den strukturbildenden  
20 Partikeln sitzt. Deswegen sind Bindemittelanteile (Volumenrelation des Bindemittels zu dem Gesamtvolumen der strukturbildenden Partikel) von weniger als 20% oder sogar weniger als 10% besonders bevorzugt.

Soweit die strukturbildenden Partikel zu einem Partikelverbund verbunden sind, sollte diese Verbindung eine gewisse Elastizität aufweisen. Insbesondere ist ein durch  
30 Sintern erzeugter Partikelverbund zu starr, weil die mechanischen Beanspruchungen der porösen Struktur im Betrieb der Zelle zu Brüchen führen können, durch die die Sicherheitseigenschaften der Batteriezelle verschlechtert  
35 werden.



Eine poröse Struktur aus nicht miteinander verbundenen Partikeln ist in dieser Hinsicht vorteilhaft, weil die beim Laden und Entladen der Zelle auftretenden Kräfte und Spannungen gleichmäßiger aufgenommen werden, ohne daß Brüche oder Spalten entstehen. Dabei sollten jedoch die strukturbildenden Partikel so eng gepackt sein, daß sie im Betrieb der Zelle nicht innerhalb der Struktur verschoben werden können.

10

Um diese Unbeweglichkeit der Partikel und die gewünschte kontrollierte Abscheidung der aktiven Masse in der porösen Struktur unter weitgehend vollständiger Füllung von deren Poren zu gewährleisten, sollte der Volumenfüllgrad des Feststoffanteils der porösen Struktur (prozentuale Relation zwischen dem Feststoffvolumen und dem Gesamtvolumen der porösen Struktur) hoch sein. Er sollte mindestens 40 %, bevorzugt mindestens 50 %, besonderes bevorzugt mindestens 55 % betragen. Diese Werte liegen höher als der Volumenfüllgrad üblicher Schüttungen aus (in der Regel kristallinen) Feststoffpartikeln. Die gewünschte verdichtete Struktur läßt sich mit unterschiedlichen Verfahren erreichen:

- Die Dichte (und damit der Volumenfüllgrad) einer losen Schüttung kann durch mechanische Erschütterung (Klopfen, Rütteln oder Stampfen) über die für die jeweiligen Partikel charakteristische Schüttdichte hinaus erhöht werden. Gemäß der experimentellen Erprobung der Erfindung lassen sich solche Verfahren auf wirtschaftliche Weise in den Herstellungsprozeß der Batteriezellen integrieren.
- Der Volumenfüllgrad hängt in hohem Maße von der Form der strukturbildenden Partikel ab. Vorzugsweise werden zur Bildung der porösen Struktur Partikel verwendet, deren Form der Kugelform weitgehend angenähert ist, so

daß ihre Schüttdichte höher als die Schüttdichte der gleichen Substanz in kristalliner Form ist.

- Ein erhöhter Volumenfüllgrad kann auch dadurch erreicht werden, daß die poröse Struktur zwei Fraktionen von strukturbildenden Feststoffpartikeln mit definierten unterschiedlichen mittleren Teilchengrößen enthält, wobei die Teilchengrößen der Fraktionen sich derartig ergänzen, daß ein erhöhter Volumenfüllgrad resultiert. Dabei lagern sich die strukturbildenden Teilchen der feineren Fraktion vorzugsweise in den Zwickeln zwischen den Teilchen der gröberen Fraktion ab, wodurch besonders hohe Volumenfüllgrade erreicht werden können.

- Die genannten Verfahren können selbstverständlich in Kombination miteinander verwendet werden, um besonders hohe Volumenfüllgrade zu erreichen.

- Die strukturbildenden Feststoffpartikel sollten vorzugsweise aus einem gegenüber dem Elektrolyten, dessen Überladeprodukten und der aktiven Masse inerten Material bestehen. Geeignet sind beispielsweise keramische Pulver, unter Umständen auch Partikel aus amorphen Materialien, insbesondere Gläser, während ionisch dissoziierende Materialien (Salze) nicht für die strukturbildende Komponente verwendet werden sollten. In jedem Fall sollte das Material der strukturbildenden Feststoffpartikel einen ausreichend hohen Schmelzpunkt von mindestens 200°C, bevorzugt mindestens 400°C haben.

30

- In sicherheitstechnischer Hinsicht besonders geeignet sind Verbindungen, die keinen Sauerstoff enthalten, insbesondere Carbide, Nitride oder Phosphide. Als besonders geeignet haben sich Carbide, Nitride oder Phosphide der vierten Hauptgruppe des Periodensystems, insbesondere des

Siliziums erwiesen. Siliziumcarbid ist im Hinblick auf seine gute Verfügbarkeit und seine hohe Wärmeleitfähigkeit besonders geeignet. Allgemein sind Verbindungen bevorzugt, die eine hohe Wärmeleitfähigkeit von mindestens 5 W/mK, vorzugsweise mindestens 20 W/mK aufweisen. In bestimmten Fällen kann auch der Einsatz von sauerstoffhaltigen Verbindungen vorteilhaft sein. Dies gilt insbesondere für  $\text{SiO}_2$ , das auch in Form kugelförmiger Partikel kostengünstig verfügbar ist.

10

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von den in den Figuren dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert. Die darin beschriebenen Besonderheiten können einzeln oder in Kombination verwendet werden, um bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung zu schaffen. Es zeigen:

Fig. 1 eine Querschnittsdarstellung einer erfindungsgemäßen Batteriezelle,

20 Fig. 2 eine perspektivische Darstellung des inneren Aufbaus einer erfindungsgemäßen Batteriezelle,

Fig. 3 eine Prinzipdarstellung einer porösen Struktur zwischen einem Ableitelement (Substrat) einer negativen Elektrode und einem Separator,

25

Fig. 4 eine vergrößerte Detaildarstellung zu Figur 3,

Fig. 5 eine Detail-Prinzipdarstellung einer aus zwei Fraktionen mit unterschiedlicher mittlerer Teilchengröße bestehende porösen Struktur,

30

Fig. 6 eine Detail-Prinzipdarstellung einer porösen Struktur, die zusätzlich zu den strukturbildenden Partikeln ein festes Salz enthält.

35

Das Gehäuse 1 der in Figur 1 dargestellten Batterie 2 besteht beispielsweise aus Edelstahl und umschließt die in Figur 2 dargestellte Elektrodenanordnung 3, die mehrere positive Elektroden 4 und negativen Elektroden 5 aufweist. Die Elektroden 4,5 sind - wie in der Batterietechnik üblich - über Elektrodenanschlüsse 6,7 mit entsprechenden Anschlußkontakten 9,10 der Batterie verbunden, wobei der negative Kontakt 10 von dem Gehäuse 1 gebildet wird.

Die Elektroden 4,5 sind in üblicher Weise flächig ausgebildet, d.h. als Schichten mit im Verhältnis zu ihrer Flächenausdehnung geringer Dicke. Sie sind jeweils durch Separatoren 11 voneinander getrennt. Bei der dargestellten bevorzugten Ausführungsform sind die positiven Elektroden jeweils von zwei Schichten 11a, 11b des Separatormaterials beidseitig bedeckt. Die Flächenausdehnung der beiden Schichten 11a,11b ist etwas größer als die Fläche der positiven Elektroden, wobei sie an ihren überstehenden Rändern, zum Beispiel mittels einer lediglich schematisch angedeuteten umlaufenden Klebstoffschicht 13, miteinander verbunden sind. Dadurch sind die positiven Elektroden 4 vollständig von den Separatoren 11 umschlossen.

Die positiven Elektroden bestehen vorzugsweise aus einer Interkalationsverbindung eines Metalloxids, im Falle einer Lithiumzelle beispielsweise aus Lithiumkobaltoxid. Die negativen Elektroden weisen jeweils ein elektronisch leitendes Substrat 14 als Ableitelement auf, an dem beim Laden der Zelle eine aktive Masse elektrolytisch abgeschieden wird. Das Substrat 14 ist im Vergleich zu der positiven Elektrode 4 sehr dünn und deswegen lediglich als dunkler Strich dargestellt. Es besteht in der Praxis vorzugsweise aus einer porösen Metallstruktur, beispiels-

weise in Form eines Lochbleches, Gitters, Metallschaums oder Streckmetalls.

In Kontakt zu dem Substrat 14 der negativen Elektroden 5 steht jeweils eine in den Figuren 3 und 4 deutlicher erkennbare poröse Struktur 16 aus Feststoffpartikeln 17, die so fest und kompakt ist, daß die Feststoffpartikel darin unbeweglich fixiert sind. Die (nur in Figur 4 dargestellte) aktive Masse 15, die an der Oberfläche des Substrats 14 elektrolytisch abgeschieden wird, dringt in ihre Poren 18 ein und wird gleichmäßig darin abgeschieden, wobei sie nach und nach den Elektrolyt 19 aus den Poren 18 verdrängt. Die Kontaktfläche 20 zwischen dem Elektrolyt und der aktiven Masse ist sehr klein, weil sie auf die engen Poren 18 der porösen Struktur 16 beschränkt ist.

Die poröse Struktur 16 sollte so ausgebildet und angeordnet sein, daß sich keine Ansammlungen der aktiven Masse 15 in Hohlräumen bilden können, die wesentlich größer als die Poren der porösen Struktur sind. Da die poröse Struktur 16 weder mit dem Substrat 14 noch mit dem Separator 11 einen Verbund in dem Sinn bildet, daß die Schichten (ohne Einwirkung äußerer Kräfte) aneinander haften, können derartige Hohlräume sowohl zwischen dem Substrat 14 und der porösen Struktur 16 als auch zwischen der porösen Struktur 16 und dem Separator 11 und innerhalb der porösen Struktur 16 selbst vorhanden sein oder im Betrieb der Zelle entstehen. Um dies zu vermeiden, sollte der Zwischenraum 21 zwischen dem Substrat 14 und dem Separator 11 so vollständig gefüllt sein, daß keine Hohlräume verbleiben, die wesentlich größer als die Poren der porösen Struktur sind und in denen sich Ansammlungen der beim Laden abgeschiedenen aktiven Masse bilden könnten.

Die poröse Struktur kann dadurch hergestellt werden, daß man die Feststoffpartikel als rieselfähiges Pulver trocken in die Zelle einfüllt. Danach können die Feststoffpartikel durch Klopfen, Rütteln oder Schütteln verdichtet werden, um den gewünschten Volumenfüllgrad zu erreichen. Obwohl es grundsätzlich genügt, den Zwischenraum 21 zwischen dem Substrat 14 und dem Separator 11 zu füllen, ist es in der Praxis zweckmäßig, wenn sämtliche in der Zelle vorhandenen Hohlräume gefüllt werden. Deswegen ist bei der in Figur 1 dargestellten Zelle die poröse Struktur 16 auch in dem Raum oberhalb der Elektrodenanordnung 3 vorhanden.

Um eine ausreichende Schichtstärke der porösen Struktur 16 sicherzustellen, können Abstandshalter, beispielsweise in Form von Kunststoffstreifen, verwendet werden, die vor dem Einfüllen einen definierten Abstand zwischen den Substratschichten 14 und den Separatorschichten 11 sicherstellen. Diese Abstandshalter können nach dem Einfüllen einer ersten Teilmenge der Feststoffpartikel entfernt werden, jedoch sind auch Konstruktionen möglich, bei denen Abstandshalterelemente (z.B. Glasfasergitter) in der Zelle verbleiben.

Gemäß einem alternativen Verfahren wird zum Einbringen der porösen Struktur 16 in die Zelle zunächst eine Suspension der Feststoffpartikel 17 in einer leicht flüchtigen Flüssigkeit in die Zelle eingefüllt und die Flüssigkeit anschließend (unter Anwendung von Vakuum und/oder erhöhter Temperatur) abgezogen.

Gemäß einer weiteren Verfahrensvariante können die Feststoffpartikel 17 mittels eines Bindemittelmateri- als, wie beispielsweise Methylzellulose, unter Zusatz einer Flüssigkeit zu einer pastösen Masse verarbeitet werden, die

außerhalb des Zellgehäuses bei der Montage der Elektrodenanordnung 3 zwischen dem Substrat 14 und dem Separator 11 positioniert wird. Das Bindemittel kann, beispielsweise durch Temperatureinwirkung, aus der Schicht entfernt werden. Es muß, im Gegensatz zu einem in der Zelle verbleibenden Bindemittel, nicht inert sein.

Figur 5 zeigt die bereits erwähnte bevorzugte Ausführungsform, bei der zur Erhöhung des Volumenfüllgrades zwei Fraktionen von strukturbildenden Feststoffpartikeln 23,24 verwendet werden, deren Größen sich derartig ergänzen, daß die Partikel 24 der feineren Fraktion in die Zwickel 25 zwischen den Partikeln der gröberen Fraktion passen. Vorzugsweise liegt die Relation der mittleren Teilchengröße beider Fraktionen zwischen etwa 1:6 und 1:2, wobei Relationen zwischen 1:5 und 1:3 besonders bevorzugt sind.

Selbstverständlich können auch mehr als zwei Fraktionen verwendet werden, beispielsweise in der Weise, daß die Partikel einer mittleren Fraktion in die Zwickel zwischen den Partikeln einer größten Fraktion passen und die Partikel einer feinsten Fraktion in die Zwickel der mittleren Fraktion passen.

Die Selektion der Teilchengröße erfolgt in der Praxis durch Sieben. Die Teilchengröße ist demzufolge durch die Lochgröße der verwendeten Siebe definiert. Als mittlere Teilchengröße wird die durchschnittliche Teilchengröße der Größenverteilungskurve einer Fraktion bezeichnet.

In Figur 6 ist eine besonders bevorzugte Ausführungsform dargestellt, bei der die poröse Struktur 16 ein festes Salz 26 enthält. Das Salz 26 ist vorzugsweise in Form fein verteilter Partikel 27 in der porösen Struktur 16

enthalten, wobei die Salzpartikel 27 so viel kleiner als die strukturbildenden Feststoffpartikel 17 sind, daß die Salzpartikel in die Poren 18 der porösen Struktur 16 passen. Vorzugsweise sind die Salzpartikel 27 sehr viel  
5 kleiner als die strukturbildenden Partikel 17.

Allgemein liegen die mittleren Teilchengrößen geeigneter strukturbildender Partikel zwischen etwa 10  $\mu\text{m}$  und etwa 200  $\mu\text{m}$ , wobei Werte zwischen 50  $\mu\text{m}$  und 150  $\mu\text{m}$  besonders  
10 bevorzugt sind. Die Relation der mittleren Teilchengröße des Salzes zu der mittleren Teilchengröße der strukturbildenden Partikel 17 sollte kleiner als 1:2, bevorzugt kleiner als 1:4 und besonders bevorzugt kleiner als 1:8 sein. Falls die poröse Struktur 16 mehrere Partikelfrak-  
15 tionen enthält, ist für diesen Vergleich der nach den Mengen der Partikelfraktionen gewichtete Mittelwert von deren mittleren Teilchengrößen anzusetzen.

Der Anteil der Salzpartikel an dem Gesamtvolumen der  
20 Feststoffsubstanzen der porösen Struktur sollte gering sein. Vorzugsweise liegt das Gesamtvolumen der Salzpartikel bei höchstens 20 %, bevorzugt höchstens 10 % und besonders bevorzugt höchstens 5 % des gesamten Feststoffvolumens der porösen Struktur.

25 Das Salz ist vorzugsweise ein Alkalihalogenid, insbesondere LiF, NaCl oder LiCl, wobei LiF besonders bevorzugt ist. Die vorteilhafte Wirkung eines festen Salzes in Kontakt zu dem Ableitelement der negativen Elektrode elektrochemischer Zelle ist aus der WO 00/44061 bekannt. Hin-  
30 sichtlich Einzelheiten zur sicherheitsrelevanten Wirkung des Salzes kann auf dieses Dokument verwiesen werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde festgestellt, daß die Sicherheit der Zellen noch wesentlich verbessert werden kann, wenn man die gemäß der WO 00/44061 vorgesehene  
35



lose Schüttung von Salzkörnern durch eine aus nichtionischen inerten Partikeln gebildete kompakte poröse Struktur ersetzt und das Salz nur in wesentlich kleineren Mengen innerhalb dieser porösen Struktur verwendet.

5

### Beispiele

Zur experimentellen Erprobung der Erfindung wurde eine Batteriezeile gemäß den Figuren 1 und 2 mit einem Elektroden-Flächenmaß von etwa 70 x 40 mm und dem elektrochemischen System  $\text{Li}|\text{SO}_2|\text{LiCoO}_2$  verwendet, an deren negativer Elektrode beim Laden eine Lithiummenge äquivalent 250 mAh abgeschieden wurde.

15

Die Zelle (insbesondere der Zwischenraum zwischen dem Substrat der negativen Elektrode und dem Separator) wurde mit einer Mischung aus zwei Fraktionen SiC gefüllt, deren Teilchengröße durch Sieben auf definierbare Größenbereiche eingeschränkt war. Außerdem wurde ein Zusatz von LiF verwendet. Die Bestandteile wurden getrocknet, gemischt und in folgenden Mengenrelationen eingefüllt:

70% SiC	Teilchengröße 90-125 $\mu\text{m}$
28% SiC	Teilchengröße 25-32 $\mu\text{m}$
2% LiF	Teilchengröße < 5 $\mu\text{m}$

25

Der resultierende Volumenfüllgrad betrug ca. 60%.

30 a) Nadeltest

Die Zelle wurde geladen. Anschließend wurde mittels einer durch die Elektrode gestochenen Nadel ein künstlicher interner Kurzschluß verursacht (Nadeltest).

35

Ergebnis: Das abgeschiedene Lithium wuchs beim Laden sehr regelmäßig in die Schicht der porösen Struktur ein. Ein Durchwachsen bis zum Separator wurde nicht beobachtet. Während des Kurzschlusses wurde ein partielles Abreagieren nur im Bereich der Nadelspitze registriert. Die Reaktion setzte sich von dort nicht in andere Bereiche der Elektrode fort und es entstand keine Flammenfront. Innerhalb von etwa zwei Sekunden kam die Reaktion zum Erliegen. Es war praktisch keine Rauchentwicklung zu beobachten.

Dies zeigt ein ausgezeichnetes Sicherheitsverhalten im Falle eines Kurzschlusses.

#### b) Reaktion auf erhöhte Temperatur

Geladene Zellen mit dem Aufbau gemäß Beispiel a), jedoch einer Kapazität von 2 Ah, wurden in einem Ofen unter Überwachung der Zelltemperatur erwärmt. Die Ofentemperatur wurde auf 60 °C konstant gehalten.

Zellen mit der erfindungsgemäßen Konstruktion erwärmten sich nach Erreichen einer kritischen Temperatur knapp unter 60 °C aufgrund einer in der Zelle ablaufenden Reaktion auf ca. 80 bis 90 °C und kühlten danach wieder auf die Umgebungstemperatur ab. Sie waren nach dem Ofentest zu über 50% der ursprünglichen Ladekapazität entladbar.

Bei Zellen ohne das erfindungsgemäße Sicherheitskonzept wurde hingegen ab ca. 60 °C ein schneller Temperaturanstieg beobachtet, der durch einen Thermal Runaway innerhalb der Zelle ausgelöst wurde. Das gesamte Lithium in den Zellen reagierte heftig ab, wobei in vielen Fällen die Berstsicherung geöffnet wurde und Elektrolyt nach außen drang. Die Zellen waren nach dem Test unbrauchbar.

Demzufolge ist auch das Hochtemperaturverhalten der erfindungsgemäßen Zelle entscheidend verbessert.

5

## Patentansprüche

1. Wiederaufladbare elektrochemische Batteriezelle mit einer negativen Elektrode (5), einem Elektrolyten (19) und einer positiven Elektrode (4), wobei die negative Elektrode (5) ein elektronisch leitendes Substrat (14) aufweist, an dem beim Laden der Zelle eine aktive Masse (15) elektrolytisch abgeschieden wird,  
dadurch gekennzeichnet, daß sie in Kontakt zu dem Substrat (14) der negativen Elektrode (5) eine aus Feststoffpartikeln (17) gebildete poröse Struktur (16) aufweist, die so ausgebildet und angeordnet ist, daß die beim Laden der Zelle abgeschiedene aktive Masse (15) von der Oberfläche des Substrats (14) in ihre Poren (18) eindringt und dort weiter abgeschieden wird.
2. Batteriezelle nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Volumenfüllgrad der Feststoffpartikel (17) in der porösen Struktur mindestens 40 %, bevorzugt mindestens 50 %, besonders bevorzugt mindestens 55 % beträgt.
3. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Form der Feststoffpartikel (17), die die poröse Struktur (16) bilden, zur Erhöhung ihrer Schüttdichte der Kugelform angenähert ist.

4. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die poröse Struktur (16) mindestens zwei Fraktionen von strukturbildenden Feststoffpartikeln (23,24) mit unterschiedlicher  
5 mittlerer Teilchengröße enthält, wobei die Teilchengrößen der Fraktionen sich derartig ergänzen, daß ein erhöhter Volumenfüllgrad resultiert.
5. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Substrat (14)  
10 flächig ausgebildet und parallel zu einem flächigen Separator (11) angeordnet ist, der die negative Elektrode von der positiven Elektrode trennt, und daß die poröse Struktur (16) den Raum zwischen dem Substrat  
15 (14) und dem Separator (11) derartig vollständig füllt, daß keine Hohlräume vorhanden sind, in denen sich Ansammlungen der beim Laden der Zelle abgeschiedenen Masse (15) bilden könnten und die wesentlich größer als die Poren (18) der porösen Struktur (16)  
20 sind.
6. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Feststoffpartikel (17), aus denen die poröse Struktur (16) gebildet  
25 ist, aus einem gegenüber dem Elektrolyten, dessen Überladeprodukten und der aktiven Masse inerten Material bestehen.
7. Batteriezelle nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Material ein keramisches Pulver ist.  
30
8. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Feststoffpartikel (17), aus denen die poröse Struktur gebildet ist,

aus einem nicht ionisch dissoziierenden Material bestehen.

- 5 9. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Feststoffpartikel (17), aus denen die poröse Struktur gebildet ist, einen Schmelzpunkt von mindestens 200°C, bevorzugt mindestens 400°C haben.
- 10 10. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Feststoffpartikel (17), aus denen die poröse Struktur (16) gebildet ist, aus einem Material bestehen, dessen Wärmeleitfähigkeit mindestens 5 W/mK, bevorzugt mindestens  
15 20 W/mK beträgt.
11. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Feststoffpartikel (17), aus denen die poröse Struktur (16) gebildet  
20 ist, eine sauerstofffreie Verbindung, insbesondere ein Karbid, Nitrid oder Phosphid enthalten.
12. Batteriezelle nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Feststoffpartikel (17) ein Carbid, Nitrid oder Phosphid des Siliziums enthalten.  
25
13. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die poröse Struktur (16) aus miteinander nicht verbundenen Feststoffpartikeln (17) besteht.  
30
14. Batteriezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Feststoffpartikel (17) der porösen Struktur (16) mittels eines Bindemittels  
35 miteinander verbunden sind, wobei der Volumenanteil

des Bindemittels an dem gesamten Feststoffvolumen der porösen Struktur höchstens 50%, bevorzugt höchstens 30%, besonders bevorzugt höchstens 20% und noch weiter bevorzugt höchstens 10% beträgt.

5

15. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die poröse Struktur (16) ein festes Salz (26) enthält.

10

16. Batteriezelle nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß das feste Salz (26) in Form fein verteilter Partikel (27) in der porösen Struktur (16) enthalten ist, wobei die Salzpartikel (27) so viel kleiner sind, als die Feststoffpartikel (17), aus denen die poröse Struktur (16) gebildet ist, daß die Salzpartikel in die Poren (18) der porösen Struktur (16) passen.

15

17. Batteriezelle nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Größenrelation der mittleren Teilchengröße der Salzpartikel (27) zu der mittleren Teilchengröße der Feststoffpartikel (17), aus denen die poröse Struktur (16) gebildet ist, kleiner als 1:2, bevorzugt kleiner als 1:4 und besonders bevorzugt kleiner als 1:8 ist.

20

25

18. Batteriezelle nach einem der Ansprüche 16 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil des Gesamtvolumens der Salzpartikel an dem gesamten Feststoffvolumen der porösen Struktur (16) höchstens 20%, bevorzugt höchstens 10%, besonders bevorzugt höchstens 5% beträgt.

30

19. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Elektrolyt auf Schwefeldioxid basiert.
- 5 20. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aktive Masse (15) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Alkalimetallen, den Erdalkalimetallen und den Metallen der zweiten Nebengruppe des Periodensystems.
- 10 21. Batteriezelle nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aktive Masse (15) Lithium, Natrium, Calcium, Zink oder Aluminium ist.
- 15 22. Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die positive Elektrode (4) ein Metalloxid enthält.
- 20 23. Batteriezelle nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß die positive Elektrode (4) eine Interkalationsverbindung enthält.



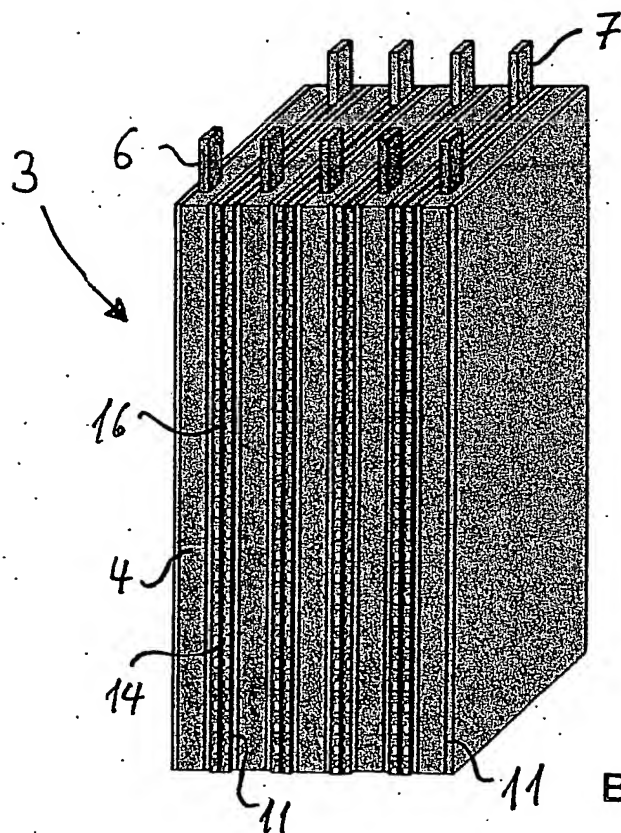
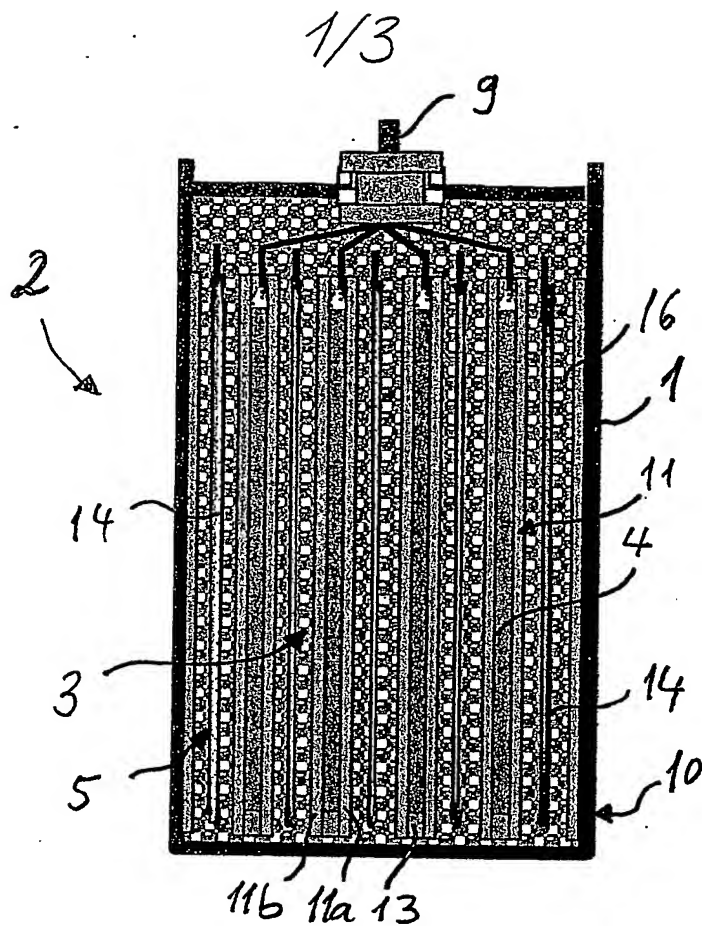
5

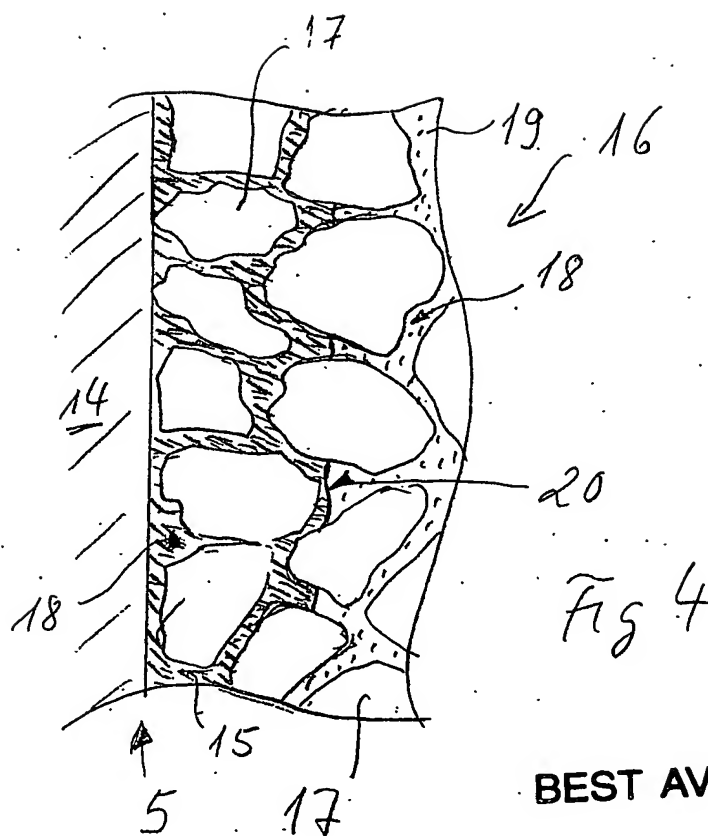
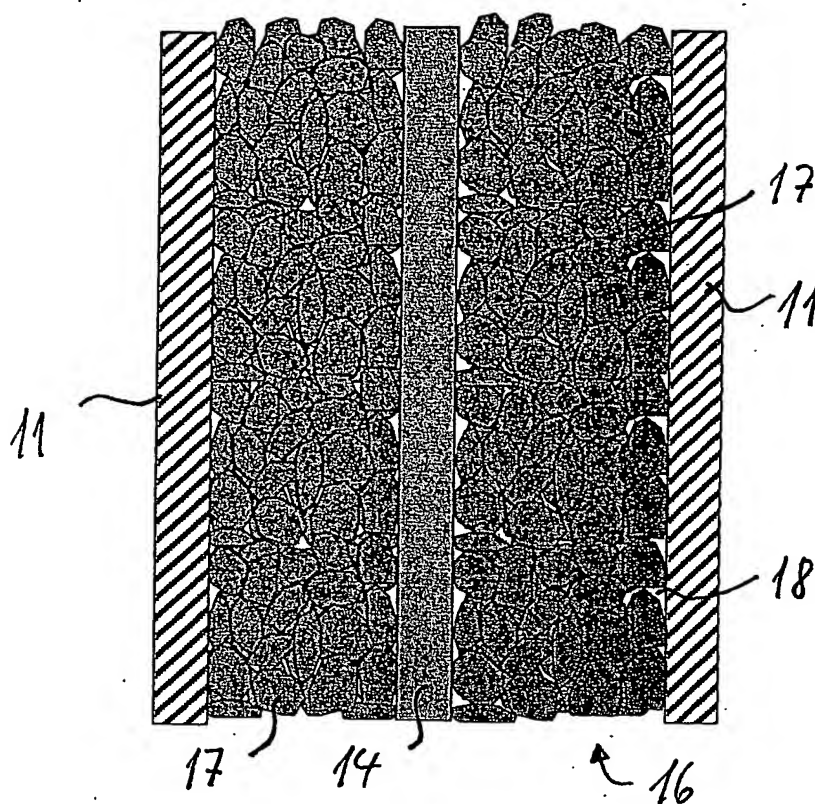
## Zusammenfassung

Wiederaufladbare elektrochemische Batteriezelle mit einer negativen Elektrode (5), einem Elektrolyten (19) und  
10 einer positiven Elektrode, wobei die negative Elektrode (5) ein elektronisch leitendes Substrat (14) aufweist, an dem beim Laden der Zelle eine aktive Masse (15) elektrolitisch abgeschieden wird.

15 Eine wesentliche Verbesserung der Betriebssicherheit wird dadurch erreicht, daß die Zelle in Kontakt zu dem Substrat (14) der negativen Elektrode (5) eine aus Feststoffpartikeln (17) gebildete poröse Struktur (16) aufweist, die so ausgebildet und angeordnet ist, daß die  
20 beim Laden der Zelle abgeschiedene aktive Masse (15) von der Oberfläche des Substrats (14) in ihre Poren (18) eindringt und dort weiter abgeschieden wird.

25 (Fig. 4)





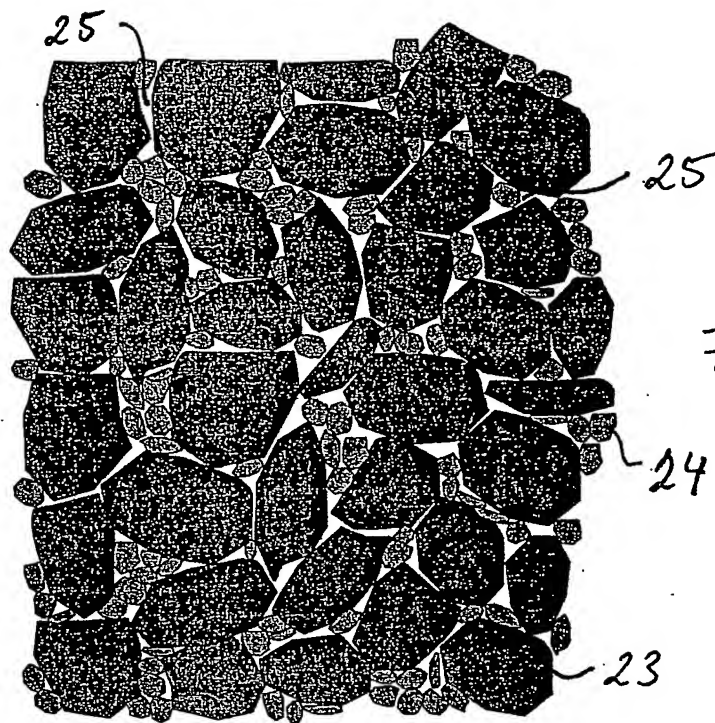


Fig 5

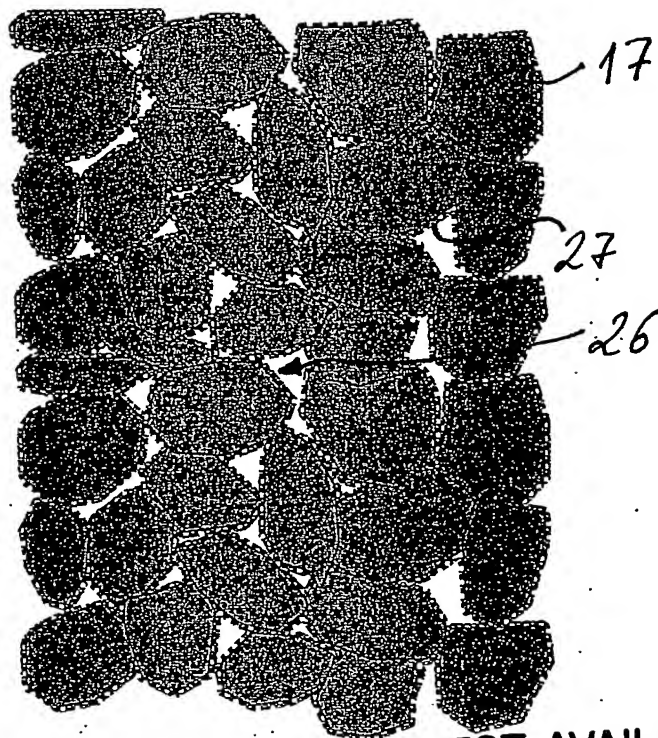


Fig 6